

Japanese Patent Publication No. 4-33832

Publication Date : June 4, 1992

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 60-106874

Laid-open Date: June 12, 1985

Patent Application Number : 58-214764

Application Filing Date : November 15, 1983

Inventors: Sadasuke Naito, Kiichi Okabe, Raijiro Koga

Applicant: Japan Pionics Co., Ltd.

## **Heat Generating Composition**

### **Claim**

A heat generating composition comprising at least iron, activated charcoal, oxidation promoter and water, wherein at least 50 wt% of the iron comprises a bundle of iron steal fibers each having an equivalent cross sectional diameter of 7 to 300 $\mu$ , the steal fibers form a steal wool having a bulk density of 0.03 to 1.3 g/cm<sup>3</sup>, and other compositions in the form of powder or slurry are dispersed and adhered on the steal wool.

### **Excerpt from Description**

The steal wool used in the present invention is made of a bundle of strips of fibrous iron (hereinafter referred to as "steal fiber") which is conventionally be used for abrasion or cleaning.

Any activated charcoals, oxidization promoters and water which are generally used in conventional chemical warming articles can be used in the present invention with no particular limitation. The oxidization promoter is generally water soluble inorganic salt, and its solubility may be large or small. Typical examples of the inorganic salt include NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> and CaSO<sub>4</sub>.

Examples of the moisture retentive agent include chip of wood, activated charcoal, pearlite, sepiolite, vermiculite, diatomaceous earth, activated clay, silica gel, zeolite, water absorbent resin and the like.

Preferred water absorbent resin is a polymeric resin having electrolytic dissociation group to which light crosslink binding is incorporated and having at least

25 (water *ml*/water absorbent resin g) of water absorbability.

Examples of binders include starch binders such as dextrin, alpha starch, starch for processing; polysaccharide binders such as sodium alginate, carrageenan and agar; cellulosic derivative binders such as carboxymethyl cellulose, ethyl cellulose acetate, hydroxipropyl cellulose; polyvinyl alcohol and urea resin binders; and water-dispersed emulsion binders such as polyvinyl acetate emulsion, polybutadiene emulsion and the like.

In the heat generating composition of the present invention, at least 50 wt% of iron is steal wool. In case the iron does not consist only of the steal wool, powdery iron is applied for making up the shortage.

Examples of the heat generating assistants include metal powder, metal salt and metallic oxide, and typical examples are Cu, Sn, Ni,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  and the like.

In addition, examples of hydrogen generation inhibitor include weak acid chloride or hydroxide of alkali metal or weak acid chloride or hydroxide of alkaline earth metal. Typical ones are  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  and the like.

In general the heat generating composition has 2 to 80 parts by weight of activated charcoal, 2 to 30 parts by weight of oxidization promoter and 2 to 90 parts by weight of water, each based on 100 parts by weight of iron, preferably 4 to 40 parts by weight of activated charcoal, 0.7 to 10 parts by weight of oxidization promoter and 3 to 60 parts by weight of water, each based on 100 parts by weight of iron. The above-mentioned amounts of water are referred to those contained in a heat generating article product.

In the case that moisture retentive agent is added to the heat generating composition of the present invention, in general its amount is 0.2 to 70 parts by weight, preferably 0.3 to 30 parts by weight, based on 100 parts by weight of iron. In addition, in the case that binder is added, its amount is 0.1 to 10 parts by weight, preferably 0.3 to 8 parts by weight, based on 100 parts by weight of the composition.

Other materials of the heat generating composition besides steal wool are well mixed to thereby form into power, slurry or liquid. The mixture thus obtained is adhered to the surface of steal fiber of the steal wool by appropriate means.

The heat generating composition of the present invention is filled into a bag having air permeability of the same kind as used for conventional chemical warming articles for the market.

The heat generating article using the heat generating composition of the present invention has enough elasticity, softness and flexibility. It has uniform temperature distribution and thickness over the whole heat generating article, providing preferable use for bending and stretching body parts and device for warming a wider area.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

訂正有り

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特許公報 (B 2)

平4-33832

⑪ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成4年(1992)6月4日

C 09 K 5/00

B

8930-4H

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 発熱組成物

⑯ 特 願 昭58-214764

⑰ 公 開 昭60-106874

⑱ 出 願 昭58(1983)11月15日

⑲ 昭60(1985)6月12日

⑳ 発 明 者 内 藤 貞 助 東京都港区西新橋1丁目1番3号(東京桜田ビル8階)  
日本バイオニクス株式会社内

㉑ 発 明 者 岡 部 貴 一 神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオニクス株式会社  
平塚工場内

㉒ 発 明 者 古 賀 雷 二 郎 神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオニクス株式会社  
平塚工場内

㉓ 出 願 人 日本バイオニクス株式 東京都港区西新橋1丁目1番3号(東京桜田ビル8階)  
会社

審 査 官 花 田 吉 秋

㉔ 参 考 文 献 特開 昭57-172973 (J P, A) 特開 昭53-137438 (J P, A)

1

## ① 特許請求の範囲

1 少なくとも鉄、活性炭、酸化促進剤および水  
を含有してなる発熱組成物において、鉄の少なく  
とも50wt%が、断面の相当直径が7~300 $\mu$ のス  
チールファイバーが束ねられてなり、かつ、かさ  
密度が0.03~1.3g/cm<sup>3</sup>のスチールウールであり、  
該スチールウールに、粉末またはスラリー状とさ  
れたその他の組成物が分散され、付着せしめられ  
てなることを特徴とする発熱組成物。

## 発明の詳細な説明

本発明は少なくとも鉄、活性炭、酸化促進剤およ  
び水を含有してなる発熱組成物に係る。

鉄の酸化反応による発熱を利用した発熱体は、  
コスト、安全性、発熱温度などからみて非常に優  
れており、従来よりこれらの発熱体については、  
数多くの提案がなされている。その中のいくつか  
は通気性を有する袋に充填され、いわゆる化学か  
いりとして既に実用に供せられている。

しかしながら、従来より提案されてきた鉄の酸  
化反応を利用した発熱体に用いられる鉄は粉末状  
であり、発熱組成物も粉末状であつた。これらの  
発熱組成物を実用に供する場合には、発熱組成物

2

は通気性を有する袋などに収納されて発熱体とさ  
れるが、袋の容積は発熱組成物の容積に比してか  
なり大きなものとされている。従つて、袋内の発  
熱組成物は、袋の変形、移動、反転などに伴つて  
袋内を自由に移動して偏在することとなり、その  
結果、発熱体全体の温度分布および厚さも不均一  
であつた。

一方、関節炎、神経痛およびリウマチなどは  
寒冷時には患部に激痛を感じ極めて苦痛である  
が、この苦痛を癒すためには患部を加温すること  
が必要である。しかしながら、患部が関節などの  
ように屈伸が激しくまた運動が激しい部位である  
かまたは広い面積にわたる場合などには、粉末状  
の発熱組成物を使用した従来の発熱体では発熱体  
全体の温度分布および厚さともに不均一であるの  
で、これらの患部に発熱体を密着させて満足のゆ  
く加温を行うことは困難であつた。

本発明者らは、粉末状の発熱組成物を使用した  
従来の発熱体の欠点を解消し、使用時において発  
熱体全体にわたつて均一な温度分布と厚みが得ら  
れ、弾性が大きく、柔かく、かつ可撓性をもつ発  
熱体用の発熱組成物を得ることを目的として鋭意

研究を重ねた結果、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、少なくとも鉄、活性炭、酸化促進剤および水を含有している発熱組成物において、鉄の少なくとも50wt%が、断面の相当直径が7~300 $\mu$ のスチールファイバーが束ねられてなり、かつ、かさ密度が0.03~1.3g/cm<sup>3</sup>のスチールウールであり、該スチールウールに、粉末またはスラリー状とされたその他の組成物が分散され、付着せしめられてなることを特徴とする発熱組成物である。

本発明で使用されるスチールウールは細長い繊維状の鉄線（以下スチールファイバーと記す）を束ねたもので従来、主として研磨や清掃に用いられるものである。製法としてはたとえば線引き機械によつて鉄線をダイスを通して引き抜き、所要の径に鉄線を延伸して得られるか、または鉄線を切削することによつて得られたスチールファイバーを束ねてスチールウールとする方法などがある。本発明の発熱組成物には、スチールファイバーの断面の相当直径が7~300 $\mu$ のものが好適に用いられる。スチールファイバーの断面は必ずしも円形とは限らず、その断面の大きさは相当直径で表示される。しかして、ここでいうスチールファイバーの断面の相当直径とはスチールファイバーの断面の面積と等しい面積の円の直径として定義される。なお本発明の発熱組成物に用いられるスチールウールは、発熱組成物としての発熱性能を増すためにその表面が脱脂されていることが望ましい。脱脂は、通常、メタノール、トリクレンあるいはアセトンなどで洗浄されることによつて行われる。

スチールウールはスチールファイバーの太さや束ね方などによつて様々なかさ密度を有する。本発明の発熱組成物に用いられるスチールウールのかさ密度は0.03~1.3g/cm<sup>3</sup>である。

本発明において使用される活性炭、酸化促進剤および水については、通常の所謂化学かいろに好適に用いられるものであれば特に制限はない。酸化促進剤は通常は水溶性無機塩であつて、溶解度は大きくても小さくてもよい。この無機塩の代表例としてはNaCl、KCl、CaCl<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>などが挙げられる。また、本発明の発熱組成物において、所望により、保水材、結合剤、発熱助成剤、水素

発生抑制剤などを用いてもよい。

保水材としてたとえば木粉、活性炭、パーライト、セピオライト、パーミキュライト、けいそう土、活性白土、シリカゲル、ゼオライト、吸水性樹脂などが挙げられる。

なお、吸水性樹脂は、電離性基をもつた高分子に軽度の架橋結合を導入したもので吸水能が少くとも25(水ml/吸水性樹脂g)のものが好ましい。なお、本発明における吸水能の測定はティーバッグ法（試料となる吸水性樹脂を充填したペーパーバッグを水中に3時間浸漬し試料の吸水性を測定する方法）で行なわれる。吸水性樹脂の例としてイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体、でんぷん-アクリル酸塩グラフト重合体、ポリアクリル酸塩架橋物、アクリル酸塩-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸塩-アクリルアミド共重合体、ポリアクリルニトリル架橋物の加水分解物などが挙げられる。

保水材は1種でもよく、また2種以上を併用してもよい。

結合剤としてはでんぷん系結合剤—たとえばデキストリン、 $\alpha$ 化でんぷん、化工用でんぷんなど、多糖類系結合剤—たとえばアルギン酸ナトリウム、カラギーナン、寒天など、セルロース誘導体系結合剤—たとえばカルボキシメチルセルロース、酢酸エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなど、ポリビニルアルコール系、ユリア樹脂系など、水分散エマルジョン系—たとえばポリ酢酸ビニルエマルジョン、ポリブタジエン系エマルジョンなどが挙げられる。

結合剤は通常原料混合物100重量部あたり0.5~50重量部、好ましくは2~30重量部である。これらの結合剤は通常ペースト状や液状で用いられ、スチールファイバーの表面への結合剤の塗布もしくは吹付け、または結合剤液中へのスチールウールの浸漬などの手段によつて、スチールウールに予め付着させられていてもよく、スチールウール以外の本発明の発熱組成物の原料と混合する際に添加されてもよい。本発明の発熱組成物において、鉄の少なくとも50wt%がスチールウールである。全量がスチールウールでないときにはその不足分として粉末状の鉄が併用される。

発熱助成剤としてはたとえば金属粉、金属塩、

金属酸化物などがあり、これらの代表例として Cu、Sn、Ni、CuCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、CuSO<sub>4</sub>、FeSO<sub>4</sub>、CuO、MnO<sub>2</sub>、MgO、CaO など多数のものが挙げられる。

また、水素発生抑制剤としてはアルカリ金属の弱酸塩や水酸化物あるいはアルカリ土類金属の弱酸塩や水酸化物などがあり、これらの代表例として、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、NaOH、KOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ba(OH)<sub>2</sub>、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> などが挙げられる。

本発明の発熱組成物の各成分量は、通常は鉄 100 重量部あたり、活性炭 2~80 重量部、酸化促進剤 0.2~30 重量部および水 2~90 重量部であり、好ましくは鉄 100 重量部あたり活性炭 4~40 重量部、酸化促進剤 0.7~10 重量部および水 3~60 重量部である。なお、ここで示している水の重量部は、製品発熱体中に含まれる水の量である。

本発明の発熱組成物にさらに保水材を含有させる場合には、通常は鉄 100 重量部あたり 0.2~70 重量部、好ましくは鉄 0.3~30 重量部である。また、結合剤を含有させる場合には、上記の組成物 100 重量部に対し、0.1~10 重量部、好ましくは 0.3~8 重量部の割合とされる。

スチールウール以外の発熱組成物の各原料はよく混合され、粉末状、スラリー状ないしは液状にされる。こうして得られた混合物はスチールウールのスチールファイバーの表面に適当な手段によつて付着させられる。この場合の付着は混合物自体の有する粘着性によつてもしくは結合剤の助けを借りて混合物がスチールファイバーの表面に固着されてもよく、混合物が複数のスチールファイバーに挟み込まれあるいは取り囲まれその結合混合物がスチールウールの空隙に挟持されてもよく、また、両者の状態が共存してもよい。

混合物が粉末状あるいはスラリー状の場合には、スチールウール表面に混合物を載置して振動を与えるあるいは混合物をスチールウールになすりつけるなどによつて付着させる。また混合物が液状の場合にはスチールウールを混合液中へ浸漬し引き上げる、ないしはスチールウールを液状の混合物に浸漬し引き上げたのち、乾燥状態のその他の混合物をスチールウールにまぶすなどの多数の手段によつて付着させることができる。このようにして得られた発熱組成物は必要に応じて乾燥

され過剰の水分が除去される。

本発明の発熱組成物は通常の化学かいろに用いられていると同様な通気性を有する袋に充填され、発熱体として実用に併せられる。通気性を有する袋の形状としてはたとえば、長方形、正方形、多角形、円形、半円形、楕円形などが挙げられる。発熱組成物の充填量には特に制限はないが、通気性の袋の容積に対し、充填前の発熱組成物の見かけの容積の 0.5~2.0 倍であることが好ましい。この通気性を有する袋に本発明の発熱組成物が充填された発熱体は使用時までの間は非通気性の袋などに収納して、発熱体と空気との接触を絶つて保存される。

本発明の発熱組成物を用いた発熱体は大きな弾性、柔かさおよび可撓性を有するとともに発熱体全体にわたつて均一な温度分布と厚さを有し、屈伸部位用、広面積用採暖具などに好適に使用できる。

次に本発明を実施例によつてさらに具体的に説明する。

#### 実施例

ボンスター（商品名；日本のスチールウール社製）（スチールファイバーの相当直径が約 40μ で、100mm×100mm×10mm のスチールウール）を 3 枚重ね合わせた。3 枚のスチールウールの重量の合計は 18.8g であった。粒径がそれぞれ 10~100μ の範囲内である木粉 6g、活性炭 4g および 15% 食塩水 12ml との混合物を前記のスチールウール上に均一に広げ、振動を与え、スチールウールの空隙に前記の混合物を、ほぼ均一に充填させることにより、発熱組成物を得た。このようにして得られた発熱組成物をナイロン不織布の内面に厚さ 50μ のポリエチレンフィルムをラミネートしたシートを片面とし、微多孔膜であるタイベック 1073B（商品名；デュボン社製）を他面とする大きさ 120mm×120mm の袋内に収納し、袋の開口部をシールすることにより、第 1 図に示したような発熱体を得た。第 1 図はスチールファイバー 1 の表面に木粉、活性炭および食塩水を混合した前記の混合物 2 を付着させた発熱組成物を通気性を有する袋 3 で包んだ発熱体を示す。300mm×300mm×30mm の発泡スチロールの上面中央部に前記の発熱体をタイベック側を上側にして載置し、その上に 600mm×600mm の木綿 100% 100 番双糸のネル 2 枚を、発泡

スチロール板全体を覆うようにかぶせた。以上の試験条件のもとで発熱体の上面の中心部および2本の対角線上でかつ中心部からそれぞれ60mm離れた4個所の計5個所で発熱体としての発熱特性(発熱到達温度-発熱時間)を測定した。発熱到達温度の測定は銅-コンスタンタン熱電対を用い、室温20℃、湿度65%の恒温恒湿室で行った。上面の中心部における測定結果を第2図に示す。

この発熱体は上面の中心部の測定点において40℃以上の温度を約8時間にわたって持続し、最高温度は49℃に達した。また、中心部の測定点の温度と中心部以外の4個所の測定点の温度との差はいずれも2℃以内であつた。

#### 使用例

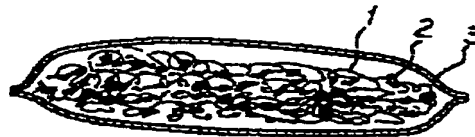
実施例で示したと同様な発熱体を膝の関節部に装着したところ、発熱体全体にわたって約9時間おだやかに発熱し、弾性が大きく、かつソフトな装着感が得られた。

#### 図面の簡単な説明

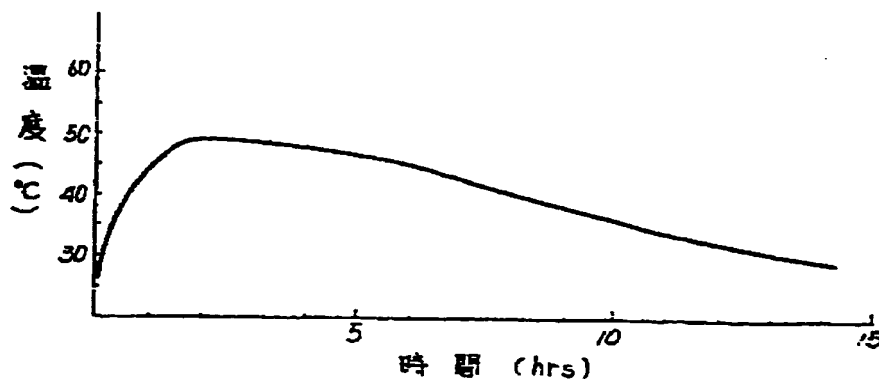
第1図は本発明の発熱組成物を用いた発熱体の断面図である。第2図は実施例における発熱体の発熱特性を示す図面である。

図において、1……スチールファイバー、2……木粉、活性炭および食塩水の混合物、および、3……通気性を有する袋。

第 1 図



第 2 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**